

<報文>チタニウムの熔融鹽電解に関する研究(第2報)): 電解反應について

| | |
|-----|--|
| 著者 | 小野 健二, 栗山 維吉 |
| 雑誌名 | 東北大學選鑛製錬研究所彙報 = Bulletin of the Research Institute of Mineral Dressing and Metallurgy, Tohoku University |
| 巻 | 11 |
| 号 | 2 |
| ページ | 165-168 |
| 発行年 | 1956-02-20 |
| URL | http://hdl.handle.net/10097/32253 |

チタニウムの熔融鹽電解に関する研究 (第2報)

電解反應について

小 野 健 二* 栗 山 維 吉*

Studies on the Production of Titanium by Electrolysis from Fused Salts. (II)
On the Mechanism of Electrolysis. By Kenji ONO and Tsunakichi KURIYAMA.

In the previous paper, the authors reported the solubility of TiO_2 in fused K_2TiF_6 -alkali halide systems. In order to study the behavior of fused salt during the electrolysis the authors employed the measurements of the decomposition voltage of these fused salts by neutral electrode method.

In the current vs. voltage curve the authors obtained two break points. To explain the electrode reactions concerning these two points, the reversible decomposition voltage was calculated on the data of thermodynamics, and it was estimated from the reaction taking place at the electrode that the first point was the formation of titanium suboxide and that the second point depended upon the formation of titanium metal from TiO_2 .

(Received Nov. 15, 1955)

1. 緒 言

前報¹⁾で著者等は K_2TiF_6 - NaCl , K_2TiF_6 - KCl , K_2TiF_6 - NaF , K_2TiF_6 - KF , 各二元系の熔融鹽の組成と融點との關係を測定し, K_2TiF_6 の濃度の低い範圍では比較的安定に熔融状態を保つことが出来て, 更にこれらの二元系の熔融鹽は TiO_2 を溶解することを報告した. 現在までこの様な弗化物浴の電解によつて金屬チタニウムを製造する方法は二三^{2)~3)}實驗室程度の規模で行はれて居るが, 弗化物浴では K_2TiF_6 が被電解物となるため電解の進行によつて濃度が減少し浴中には KF が蓄積されるので, 連続的な電解は不可能である. 最近 TiO の如き低級酸化物の鹽化カルシウム浴による連続的電解法⁴⁾が發表されて居るが, 著者等は上記二元系弗化物浴が TiO_2 を溶解するならば TiO_2 が被電解物となり得るので TiO_2 を溶解せる弗化物浴の分解電壓を測定し, 更に熱力學諸數値よりの計算結果を比較し電解反應の検討を行つた.

2. 分解電壓の測定

熔融鹽の分解電壓測定に於いては高温で用い得る適當な補助電極がないので測定値は水溶液に於ける程の精度は得られない. しかし高温であるから金屬と鹽とが平衡に到達し易いことが考へられ, 電極に於ける反應も迅速に行はれ過電壓の現象も水溶液に於ける程著しくない. このため測定値をそのまま最小分解電壓と考へて良い.

測定法⁵⁾としては二極を用いる直接法と三極を用いる中性極法が一般に採用されて居る. 前者は兩極を直接電壓計に接續するので測定は簡單であるが, 兩極間の抵抗による電壓が加はるために一般に高い値を得ると言はれて居る. 中性極法は兩極の他に中性極を用いて中性極に對する陽極の電位差と陰極の電位差を電位差計で測定し, 兩者の代數和で兩極に加へた電壓を表す方法であるが, この場合電解が進行すると電壓が變動するので測定は幾分困難⁶⁾となる. また浴中を通過する電流により, 中性極でも嚴密には中性でなくなることが考へられる. 何れの方法を採用するか

選鑛製鍊研究所報告 第231號

* 東北大學選鑛製鍊研究所

1) 小野健二, 簗杏洲, 栗山維吉: 選研彙 10 (1954), 39.

2) Steinberg, M. A, S. S. Calton, M. E. Sibert, and E. Wainer : J. Electrochem. Soc. 102 (1955), 332.

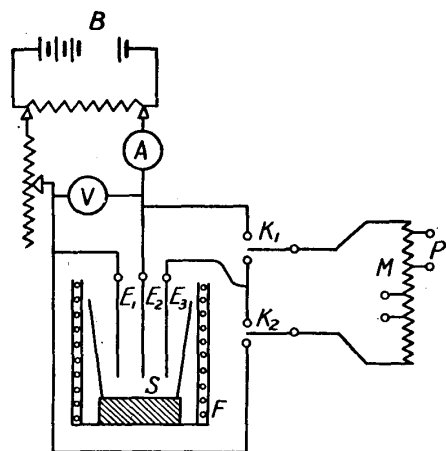
3) Drossbach, P.: Z. Elektrochem. 57 (1953), 548.

4) Sibert, M. E, Q. H. McKenna, M. A. Steinberg, and E. Wainer : J. Electrochem. Soc. 102 (1955), 252.

5) 武井武: 實驗電氣化學 (1941), 182.

6) 加藤與五郎, 舟木好右衛門, 井上啓次郎: 電化 4 (1936), 137.

は重要な問題であるが、中性極法がより正確な値を得る場合が多いことを考慮してこの方法によつた。第1圖は中性極法による測定装置を示して居る。



第1圖 分解電壓測定装置

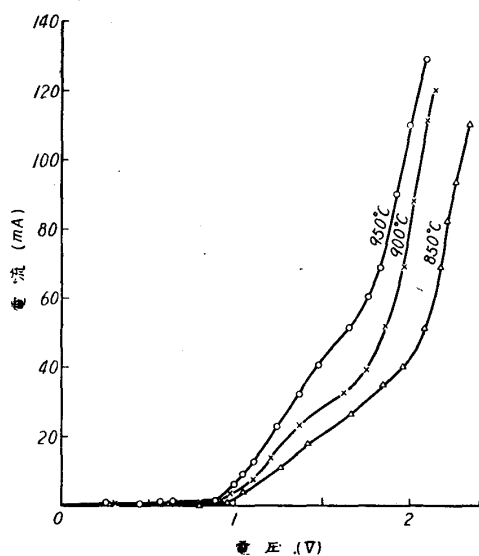
- | | |
|-------------------------------|--------|
| A | 電流計 |
| B | 電池 |
| E ₁ | 陰極 |
| E ₂ | 陽極 |
| E ₃ | 中性極 |
| F | 電気爐 |
| K ₁ K ₂ | 切換スイッチ |
| M | 倍率器 |
| P | 電位差計へ |
| S | 熔融鹽 |
| V | 電壓計 |

用いた電極は陰極、陽極、中性極共に 0.5 mmφ の白金線で極間の距離は 1cm とし、浴中の電極深さを約 1cm とした。白金線は比較的弗化物に耐えるので數回繰返して使用することが出来た。

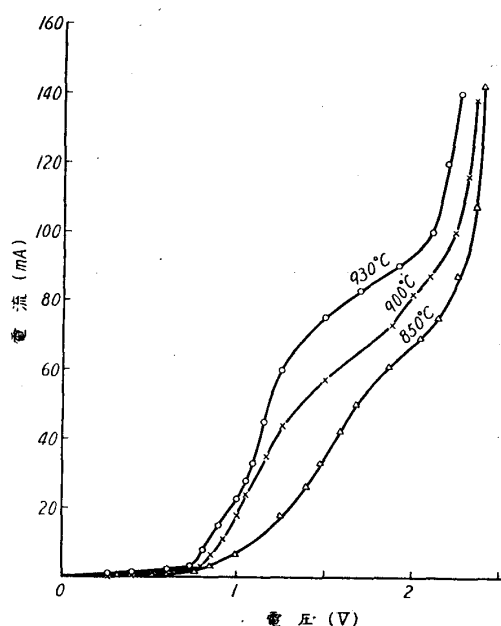
實驗に用いた熔融鹽は K_2TiF_6 -KF 二元系の K_2TiF_6 の濃度40%までのものであり、 K_2TiF_6 は空氣中では高温での酸化が著しいので濃度の高いものは使用しなかつた。

次に實驗方法について述べる。KF が吸濕性の化合物であるため豫め濕分を充分に除去する必要がある。先づ乾燥試料を重量既知の白金坩堝に入れて、豫め高温に加熱して置いた爐に入れて 30min 熔融状態を保持した後冷却して秤量を行つて KF の配合量を決定した。更にこれに所要量の K_2TiF_6 及び TiO_2 を加へて全量を 15g になる様にして測定装置の爐に入れて熔融した。透明な融體になつたら直ちに電極を挿入し先づ E_1 - E_2 間の電位差を次に E_2 - E_3 間の電位差を一定電流に對して電位差計によつて測定した。電位差計は K 型のもので最大 1.6V まで測定可能であるが、それ以上の電壓は倍率器を接續して測定出来る様にした。鹽が完全に熔融した後測定が終るまで約 5min を要した。實驗中に電極の状態を観察すると電壓が増加して行くにつれて陽極からガス發

生が認められ陰極には析出物が付着し始める。更に電壓を増加して第二折點附近になると陰極が黒色の析出物で被はれることが認められた。前述の測定方法で電流電壓曲線を求めた結果を第2圖より第4圖まで示した。これらの圖から解る様に何れの場合でも折點は二つ存在し、第一の折



第2圖 20% K_2TiF_6 -3% TiO_2 電流—電壓曲線

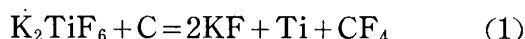


第3圖 30% K_2TiF_6 -3% TiO_2 電流電壓曲線

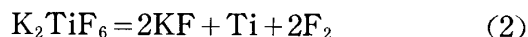
點は 0.8~0.9V, 第二の折點は 1.7~1.8V 附近に現れて居る. 測定温度が上昇するにつれて折點は低電壓側に移行するが, TiO_2 の濃度を變へた場合には濃度による分解電壓の變化は特に認められなかつた. これについては空氣中に行つた實驗に於いては著者等の實驗温度では K_2TiF_6 の酸化によつて浴中の TiO_2 の量が増加して行くためであろうと考へられる. 熔融鹽の分解電壓は鹽中に殘存する微少の水分の影響を受ける場合がある⁷⁾. 著者等の測定された兩極の電壓を同一の電流に對して表はすと第5圖が得られる. この圖に於いて陽極側ではガス發生が進行し易いので分極は極めて小さいが, 陰極側では第一折點に相當する電壓附近で分極を起して居ることが見られ, 析出物によるものであらうといふことが考へられる. 又熔融鹽の脱水方法として鹽を熔融して電極を挿入し電解を行ふ方法があるが著者等はこの操作を行つた後分解電壓を測定したが同様の結果が得られたので水分の影響はないものと考へられる.

3. 實驗結果の考察

著者等の實驗で得られた電流—電壓曲線より分解電壓を求めこの値が如何なる反應に基づいて居るかについて考察を加へて見た. 實驗に用いた熔融鹽中には KF , K_2TiF_6 , TiO_2 が存在しこの中で K_2TiF_6 の分解電壓については Drossbach³⁾ が $\text{LiCl-KCl-K}_2\text{TiF}_6$ 系熔融鹽に於いて黒鉛極を用いて分極電壓の測定を行い, 600°C に於いて

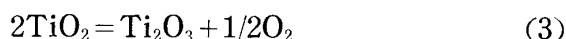


に對し約 1.5V の値を與へて居る. この反應に於いては CF_4 生成の複極が考へられるので 600°C に於ける CF_4 生成の複極値を熱力學の資料より計算で求め 1.4V を得て居る. この結果



に對する分解電壓は約 3.0V となる, 又 Steinberg⁴⁾ 等は $\text{K}_2\text{TiF}_6\text{-NaCl}$ 系の熔融鹽の分解電壓を黒鉛電極を用いて測定して 800°C に於ける平均値として 1.8V を得て居る. この場合も Drossbach の場合と同様に CF_4 生成の複極値を 800°C に於いて 1.36 とすれば (2) 式の反應に對して約 3.2V となり兩者の測定結果は略一致して居る.

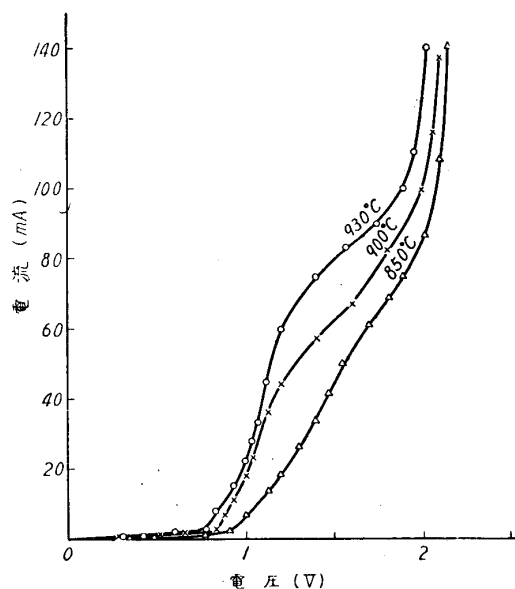
TiO_2 より低級の酸化物 Ti_2O_3 の生成する反應に關しては那須氏⁸⁾が



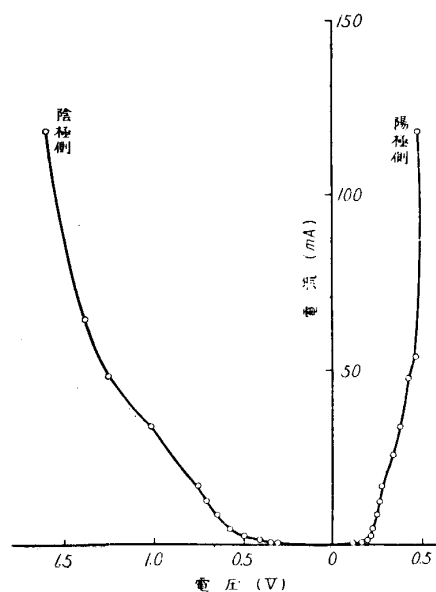
に對して

$$\Delta F^\circ = 61,250 - 4.1769T \log T - 0.005506T^2 - 37 \cdot 10^{-8}T^3 + 6.13T \quad (4)$$

を得て居る. Sibert⁴⁾ 等は TiC と ZnO を高温で反應させて TiO を製造し CaCl_2 浴で電解



第4圖 40% K_2TiF_6 -3% TiO_2 電流電壓曲線

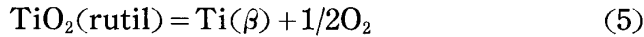


第5圖 兩極分極曲線

7) 篠原久, 坂井渡, 奥野俊郎: 電化 10 (1942), 16.

8) Nasu, N.: Science Repts. Tôhoku Univ. 1st Ser., 25 (1936), 510.

して分解電圧を測定して居り, 又 Drossbach⁹⁾ は各酸化物の分解電圧を計算して居るが, これらの値については尙検討の必要があると思はれる.



の反應に關しては熱力學諸數値¹⁰⁾より

$$\Delta F^\circ = 216,554 + 7.62T \log T - 0.72 \times 10^{-3}T^2 + 1.78 \times 10^5 T^{-1} - 58.41T \quad (6)$$

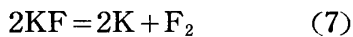
が得られる.

(4) 及び (6) の二式より $\Delta F_T = -nFE_T$ なる關係より理論分解電圧を計算すれば第1表の如くなる. 第6圖にこれを圖示した. KF の分解電圧は熱力學數値よりの計算値は

第1表 平衡電位

| 溫度 $T^\circ\text{K}$ | 電 位 $E_1 \text{ Ti} \text{TiO}_2 \text{O}_2$ | 電 位 $E_2 \text{ Ti}_2\text{O}_3 \text{TiO}_2 \text{O}_2$ |
|----------------------|--|--|
| 900 | 1.90 | 1.10 |
| 1,000 | 1.84 | 1.07 |
| 1,100 | 1.80 | 1.02 |
| 1,200 | 1.74 | 0.97 |

900°C で

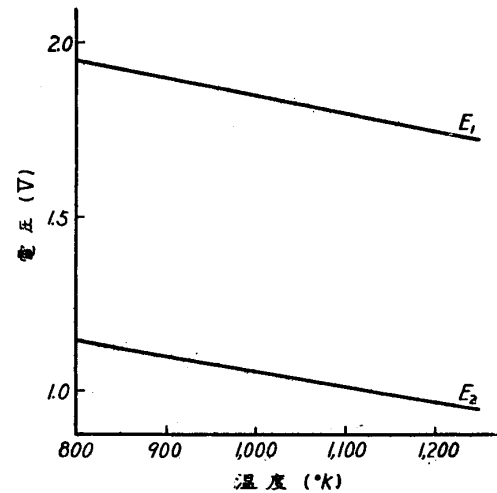


に對して約 4.5V である.

分解電圧を測定値と熱力學的計算とを比較して電解反應を推定すれば著者等の使用した熔融鹽中で最も分解し易いものは K_2TiF_6 -KF 系に熔解して居る TiO_2 であり, 電流電壓曲線に於ける第一折點は (3) 式による TiO_2 より Ti_2O_3 の生成する反應に相當し, 第二折點は TiO_2 より Ti が生成する反應に基づいて居るものと解釋される.

4. 結 論

K_2TiF_6 -KF 系熔融鹽に TiO_2 を溶解して空氣中で電解し電流—電壓曲線を求めた結果二つの折點が得られた. この折點に相當する反應を熱力學的計算により検討した結果第一折點は TiO_2 より Ti_2O_3 が生成する反應に相當し, 第二折點は TiO_2 より Ti の生成する反應に相當するものと考へられる. 電極生成物は暗黑色を呈し, 金屬狀ではない. 即ち TiO_2 を電解還元する場合は低級酸化物を生ずるので純粹な金屬 Ti を電析することは不可能の様に見える.



第6圖 理論分解電壓

9) Drossbach, P.: Z. Elektrochem. 59 (1955), 512.

10) Kelly, K.K.: U.S. Bur. Mines Bull. No. 476 (1949), 192.